

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

PCT/EP/00/07721

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>B01J 27/26, C08G 18/48, B01J 31/02</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/07721</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>17. Februar 2000 (17.02.00)</b>

(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP99/05150</b>	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>20. Juli 1999 (20.07.99)</b>	
(30) Prioritätsdaten: 198 34 573.9                    31. Juli 1998 (31.07.98)                    DE	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</b>	
(72) Erfinder; und	
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>OOMS, Pieter [NL/DE]; Doerperhofstrasse 16, D-47800 Krefeld (DE). HOFMANN, Jörg [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, D-47829 Krefeld (DE). GUPTA, Pramod [DE/DE]; Langemarkstrasse 27, D-50181 Bedburg (DE). SCHÄFER, Walter [DE/DE]; In den Weiden 25, D-42799 Leichlingen (DE).</b>	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</b>	

(54) Title: BIMETALLIC-CYANIDE CATALYSTS USED FOR PREPARING POLYETHER POLYOLS

(54) Bezeichnung: DOPPELMETALLCYANID-KATALYSATOREN FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYETHERPOLYOLEN

(57) Abstract

The present invention relates to new bimetallic-cyanide catalysts which are used for producing polyether polyols by the poly-addition of alkylene oxides to starter compounds comprising hydrogen atoms. This catalyst contains a) compounds of the bimetallic-cyanide type, b) organic complex ligands different from c), and c) complex ligands obtained by the introduction of a glycidyle ether in the catalyst. These catalysts exhibit a substantially increased activity during the preparation of polyether polyol.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, wobei der Katalysator a) Doppelmetallcyanid-Verbindungen, b) von c) verschiedene organische Komplexliganden und c) Komplexliganden, die durch Einführung eines Glycidylethers in den Katalysator entstanden sind, enthält. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität.

L A 33 123

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidschan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland	<b>MIL</b>	Mali	<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>MN</b>	Mongolei	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IL</b>	Israel	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Island	<b>MX</b>	Mexiko	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CG</b>	Kongo	<b>KE</b>	Kenia	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>PL</b>	Polen		
<b>CM</b>	Kamerun			<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	China	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CU</b>	Kuba	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SE</b>	Schweden		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SG</b>	Singapur		
<b>EE</b>	Estland	<b>LR</b>	Liberia				

JC07 Rec'd PCT/PTO 23 JAN 2001

Doppelmetallcyanid-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen

- Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die  
5 Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive  
Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden  
an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen sind bekannt (siehe  
10 beispielsweise US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849 und US 5 158 922). Der

Einsatz dieser DMC-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen  
bewirkt insbesondere eine Reduzierung des Anteils an monofunktionellen Polyethern  
mit endständigen Doppelbindungen, sogenannten Monoolen, im Vergleich zu der  
konventionellen Herstellung von Polyetherpolyolen mittels Alkali-Katalysatoren, wie  
15 Alkalihydroxiden. Die so erhaltenen Polyetherpolyole können zu hochwertigen Poly-

urethanen (z.B. Elastomere, Schäume, Beschichtungen) verarbeitet werden. DMC-  
Katalysatoren werden gewöhnlich erhalten, indem man eine wäßrige Lösung eines  
Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines  
organischen Komplexliganden, z.B. eines Ethers, umsetzt. In einer typischen Kataly-  
20 satorpräparation werden beispielsweise wäßrige Lösungen von Zinkchlorid (im  
Überschuß) und Kaliumhexacyanocobaltat gemischt und anschließend

Dimethoxyethan (Glyme) zur gebildeten Suspension gegeben. Nach Filtration und  
Waschen des Katalysators mit wäßriger Glyme-Lösung wird ein aktiver Katalysator  
der allgemeinen Formel

25



erhalten (siehe z.B. EP 700 949).

Aus JP 4 145 123, US 5 470 813, EP 700 949, EP 743 093, EP 761 708 und WO 97/40086 sind DMC-Katalysatoren bekannt, die durch Einsatz von tert.-Butanol als organischem Komplexliganden (allein oder in Kombination mit einem Polyether (EP 700 949, EP 761 708, WO 97/40086)) den Anteil an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen bei der Herstellung von Polyetherpolyolen weiter reduzieren. Darüber hinaus wird durch den Einsatz dieser DMC-Katalysatoren die Induktionszeit bei der Polyadditionsreaktion der Alkylenoxide mit entsprechenden Starterverbindungen reduziert und die Katalysatoraktivität erhöht. Bevorzugt werden dabei Ligandenkombinationen aus tert.-Butanol und Polyalkylenglykolen (z.B. Polypropylenglykol) eingesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weiter verbesserte DMC-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an entsprechende Starterverbindungen zur Verfügung zu stellen, die eine im Hinblick auf die bislang bekannten Katalysatortypen erhöhte Katalysatoraktivität aufweisen. Dies führt durch Verkürzung der Alkoxylierungszeiten zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Herstellprozesses von Polyetherpolyolen. Idealerweise kann durch die erhöhte Aktivität der Katalysator dann in so geringen Konzentrationen (25 ppm oder weniger) eingesetzt werden, daß die sehr aufwendige Katalysatorabtrennung aus dem Produkt nicht mehr notwendig ist, und das Produkt direkt zur Polyurethan-Herstellung verwendet werden kann.

Überraschend wurde jetzt gefunden, daß DMC-Katalysatoren, die einen Komplexliganden enthalten, der durch Einführung eines Glycidylethers in den Katalysator entstanden ist, bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität besitzen.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator, enthaltend

- a) eine oder mehrere, vorzugsweise eine Doppelmetallcyanid-Verbindung,

30

- b) einen oder mehrere, vorzugsweise einen, von c) verschiedene organische Komplexliganden, und
- 5 c) einen oder mehrere, vorzugsweise einen, Komplexliganden, der durch Einführung eines Glycidylethers in den Katalysator entstanden ist.

In dem erfindungsgemäßen Katalysator können gegebenenfalls d) Wasser, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und/oder e) eines oder mehrere wasserlösliche Metallsalze, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der Formel (I)  $M(X)_n$  aus der Herstellung der Doppelmetallcyanidverbindungen a) enthalten sein. In Formel (I) wird M ausgewählt aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich und ein Anion, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

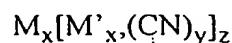
20 Die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthaltenen Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) sind die Reaktionsprodukte wasserlöslicher Metallsalze und wasserlöslicher Metallcyanidsalze.

Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (I)  $M(X)_n$ , wobei M ausgewählt wird aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich und ein Anion, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallsalze sind Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)-bromid, Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid und Nickel(II)nitrat. Es können auch Mischungen verschiedener wasserlöslicher Metallsalze eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallcyanidsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (II)  $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$ , wobei  $M'$  ausgewählt wird aus den Metallen Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) und V(V). Besonders bevorzugt wird  $M'$  ausgewählt aus den Metallen Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) und Ni(II). Das wasserlösliche Metallcyanidsalz kann eines oder mehrere dieser Metalle enthalten.  $Y$  sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und ein Alkalimetallion oder ein Erdalkalimetallion.  $A$  sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Sowohl  $a$ , als auch  $b$  und  $c$  sind ganzzahlig, wobei die Werte für  $a$ ,  $b$  und  $c$  so gewählt sind, daß die Elektroneutralität des Metallcyanidsalzes gegeben ist;  $a$  ist vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4;  $b$  ist vorzugsweise 4, 5 oder 6;  $c$  besitzt bevorzugt den Wert 0. Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallcyanidsalze sind Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).

Bevorzugte Doppelmetallcyanid-Verbindungen a), die in den erfundungsgemäßen Katalysatoren enthalten sind, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III),



worin  $M$  wie in Formel (I) und  $M'$  wie in Formel (II) definiert ist, und

x, x', y und z sind ganzzahlig und so gewählt, daß die Elektronenneutralität der Doppelmetallcyanidverbindung gegeben ist.

Vorzugsweise ist

- 5      x = 3, x' = 1, y = 6 und z = 2,  
M = Zn(II), Fe(II), Co(II) oder Ni(II) und  
M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) oder Ir(III).

Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanidverbindungen a) sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoiridat(II), Zinkhexacyanoferrat(III) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind z.B. US 5 158 922 (Spalte 8, Zeilen 29 - 66) zu entnehmen. Besonders bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

15     Die in den erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthaltenen organischen Komplexliganden b) sind im Prinzip bekannt und ausführlich im Stand der Technik beschrieben (siehe z.B. US 5 158 922, insbesondere Spalte 6, Zeilen 9 - 65, US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP 700 949, EP 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP 743 093 und WO 97/40086). Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche, organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) Komplexe bilden können. Geeignete organische Komplexliganden sind z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrile, Sulfide und deren Mischungen. Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche aliphatische Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugt ist tert.-Butanol.

25     Der organische Komplexligand wird entweder während der Katalysatorpräparation zugegeben oder unmittelbar nach der Ausfällung der Doppelmetallcyanidverbindung a). Gewöhnlich wird der organische Komplexligand im Überschuß eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten die Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, und die organischen Komplexliganden b) in Mengen von 0,5 bis 30, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators. Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten üblicherweise 5 - 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, an Komplexliganden c), die durch Einführung eines Glycidylethers in den Katalysator entstanden sind.

10 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignet sind z.B. Glycidylether von monomeren oder polymeren (mit mindestens zwei Monomer-Einheiten) aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, mono-, di-, tri-, tetra- oder polyfunktionellen Alkoholen.

15 Bevorzugt sind Glycidylether von mono-, di-, tri-, tetra- oder polyfunktionellen aliphatischen Alkoholen wie Butanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,2,3-Propantriol, 1,6-Hexandiol, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan, Tetrakis(hydroxymethyl)methan, 20 Sorbit, Polyethylenglykol und Polypropylenglykol, wobei sowohl Mono-, Di-, Tri-, Tetra- als auch Polyether in Frage kommen.

25 Besonders bevorzugt eingesetzt werden Mono- oder Diglycidylether von Butanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Ethandiol oder 1,4-Butandiol sowie Polypropylenglykol oder Polyethylenglykol, insbesondere mit Polymerisationsgraden von 2 bis 1000 Monomereinheiten.

Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Glycidylether eingesetzt werden.

Dic Glycidylether werden in der Regel durch Reaktion von mono-, di-, tri-, tetra- oder polyfunktionellen Alkoholen mit Epichlorhydrin in Gegenwart einer Lewis-Säure wie beispielsweise Zinntrachlorid oder Bortrifluorid zu den entsprechenden Chlorhydrinen und anschließende Dehydrohalogenierung mit Base (z.B. Natriumhydroxid) erhalten.

Methoden zur Herstellung von Glycidylethern sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", Band 9, 4. Auflage, 1994, S. 739 ff. und "Ullmann-Encyclopedia of Industrial Chemistry", Band A9, 5. Auflage, Weinheim/New York, 1987, S. 552.

Der zur Herstellung des erfundungsgemäßen Katalysators verwendete Glycidylether kann im fertigen Katalysator in der ursprünglich eingesetzten Form vorliegen oder auch in chemisch veränderter, z.B. hydrolysiert Form.

15

Die Analyse der Katalysatorzusammensetzung erfolgt üblicherweise mittels Elementaranalyse und Thermogravimetrie oder extraktiver Entfernung des Komplexliganden, der durch Einführung eines Glycidylethers in den Katalysator entstanden ist, mit anschließender gravimetrischer Bestimmung.

20

Die erfundungsgemäßen Katalysatoren können kristallin, teilkristallin oder amorph sein. Die Analyse der Kristallinität erfolgt üblicherweise durch Pulverröntgendiffraktometrie.

25

Bevorzugt sind erfundungsgemäße Katalysatoren enthaltend

- a) Zinkhexacyanocobaltat (III),
- b) tert.-Butanol und

30

- c) Mono- oder Diglycidylether von Butanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Ethandiol, 1,4-Butandiol, Polypropylenglykol oder Polyethylenglykol.
- 5     Die Herstellung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren erfolgt üblicherweise in wäßriger Lösung durch Umsetzung von α) Metallsalzen, insbesondere der Formel (I), mit Metallcyanidsalzen, insbesondere der Formel (II), β) organischen Komplexliganden b), die von Glycidylether verschieden sind und γ) Glycidylether.
- 10    Bevorzugt werden dabei zunächst die wäßrigen Lösungen des Metallsalzes (z.B. Zinkchlorid, eingesetzt im stöchiometrischen Überschuß (mindestens 50 Mol-% bezogen auf das Metallcyanidsalz)) und des Metallcyanidsalzes (z.B. Kaliumhexacyanocobaltat) in Gegenwart des organischen Komplexliganden b) (z.B. tert.-Butanol) umgesetzt, wobei sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallcyanid-Verbindung a) (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), Wasser d), überschüssiges Metallsalz e), und den organischen Komplexliganden b) enthält.
- 15    Der organische Komplexligand b) kann dabei in der wäßrigen Lösung des Metallsalzes und/oder des Metallcyanidsalzes vorhanden sein, oder er wird der nach Ausfällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) erhaltenen Suspension unmittelbar zugegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die wäßrigen Lösungen und den organischen Komplexliganden b) unter starkem Rühren zu vermischen. Die gebildete Suspension wird üblicherweise anschließend mit dem Glycidylether behandelt. Der Glycidylether wird dabei bevorzugt in einer Mischung mit Wasser und organischem Komplexliganden b) eingesetzt.
- 20    Anschließend erfolgt die Isolierung des Katalysators aus der Suspension durch bekannte Techniken, wie Zentrifugation oder Filtration. In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird der isolierte Katalysator anschließend mit einer wäßrigen Lösung des organischen Komplexliganden b) gewaschen (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise
- 25

können zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, aus dem erfundungsgemäßen Katalysator entfernt werden.

Bevorzugt liegt die Menge des organischen Komplexliganden b) in der wäßrigen Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung. Weiterhin ist es vorteilhaft, der wäßrigen Waschlösung etwas Glycidylether, bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung, zuzufügen.

Außerdem ist es vorteilhaft, den Katalysator mehr als einmal zu waschen. Hierzu kann z.B. der erste Waschvorgang wiederholt werden. Bevorzugt ist es aber, für weitere Waschvorgänge nicht wäßrige Lösungen zu verwenden, z.B. eine Mischung aus organischem Komplexliganden und Glycidylether.

Der gewaschene Katalysator wird anschließend, gegebenenfalls nach Pulverisierung, bei Temperaturen von im allgemeinen 20 - 100°C und bei Drücken von im allgemeinen 0,1 mbar bis Normaldruck (1013 mbar) getrocknet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfundungsgemäßen DMC-Katalysatoren in einem Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

Als Alkylenoxide kommen bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie deren Mischungen zum Einsatz. Der Aufbau der Polyetherketten durch Alkoxylierung kann z.B. nur mit einem monomeren Epoxid durchgeführt werden oder auch statistisch oder blockweise mit 2 oder 3 unterschiedlichen monomeren Epoxiden erfolgen. Näheres ist "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", englisch-sprachige Ausgabe, 1992, Band A21, Seiten 670 - 671, zu entnehmen.

Als aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen werden vorzugsweise Verbindungen mit Molekulargewichten von 18 bis 2000 und 1 bis 8 Hydroxylgruppen eingesetzt. Beispielsweise werden genannt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexamethylenglykol, Bisphenol A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Rohrzucker, abgebaute Stärke oder Wasser.

Vorteilhafterweise werden solche aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen eingesetzt, die z.B. durch konventionelle Alkalikatalysen aus den zuvor genannten niedermolekularen Startern hergestellt wurden und oligomere Alkoxylierungsprodukte darstellen mit Molekulargewichten von 200 bis 2000.

Die durch die erfundungsgemäßen Katalysatoren katalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Die Reaktion kann bei Gesamtdrücken von 0 bis 20 bar durchgeführt werden. Die Polyaddition kann in Substanz oder einem inerten, organischen Lösungsmittel, wie Toluol und/oder THF, durchgeführt werden. Die Menge an Lösungsmittel beträgt üblicherweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

Die Katalysatorkonzentration wird so gewählt, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine gute Beherrschung der Polyadditionsreaktion möglich ist. Die Katalysatorkonzentration liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0005 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 0,0025 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

Die Molekulargewichte der nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetherpolyole liegen im Bereich von 500 bis 100000 g/mol, bevorzugt im Bereich

von 1000 bis 50000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 2000 bis 20000 g/mol.

5 Die Polyaddition kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, z.B. in einem Batch- oder im Semibatchverfahren durchgeführt werden.

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren werden die Alkoxylierungszeiten bei der Polyetherpolyol-Herstellung im Vergleich zu bislang bekannten DMC-Katalysatoren mit tert.-Butanol und Polyalkylenglykolen als Liganden um 10 typischerweise 70-75% reduziert. Die Verkürzung der Alkoxylierungszeiten der Polyetherpolyol-Herstellung führt zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Prozesses.

15 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können wegen ihrer deutlich erhöhten Aktivität in sehr niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden (25 ppm und weniger, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols). Werden die in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellten Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethanen verwendet (Kunststoffhandbuch, Bd. 7, Polyurethane, 3. Aufl., 1993, S. 25-32 und 57-67), kann auf eine Entfernung des Katalysators aus 20 dem Polyetherpolyol verzichtet werden, ohne daß die Produktqualitäten des erhaltenen Polyurethans nachteilig beeinflußt werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, haben jedoch keinerlei limitierenden Charakter.

**Beispiele****Katalysatorpräparation**5      **Beispiel 1**

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz eines Polypropylenglykoldiglycidylethers mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 640 (Katalysator A).

10     Zu einer Lösung aus 4 g (12 mMol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mMol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24000 U/min). Dann wird eine  
15     Mischung aus 1 g eines Polypropylenglykol-bis-(2,3-epoxypropylethers) mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 640 (Firma Aldrich), 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Polypropylenglykol-bis-(2,3-epoxypropylethers) gerührt (10000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal  
20     10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Polypropylenglykol-bis-(2,3-epoxypropylethers) gerührt (10000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

25

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 8,70 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 8,7 %, Zink = 20,2 %, tert.-Butanol = 4,2 %, Polypropylenglykoldiglycidylether-Ligand = 30,5 %

Beispiel 2

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz eines Polypropylen-glykoldiglycidylethers mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 380 (Katalysator B).

5

Es wurde verfahren wie im Beispiel 1, jedoch wurde als Glycidylether ein Polypropylenglykol-bis-(2,3-epoxypropylether) mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 380 (Firma Aldrich) anstelle des Polypropylenglykol-bis-(2,3-epoxypropylethers) aus Beispiel 1 verwendet.

10

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 6,40 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 9,1 %, Zink = 22,1 %, tert.-Butanol = 2,2 %, Polypropylenglykol-diglycidylether-Ligand = 37,8 %

Beispiel 3

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz eines Polyethylenglykoldiglycidylethers mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 3350 (Katalysator C).

20

Es wurde verfahren wie im Beispiel 1, jedoch wurde als Glycidylether Poly(oxyethylen)bis(glycidylether) mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 3350 (Firma Sigma) anstelle des Polypropylenglykol-bis-(2,3-epoxypropylethers) aus Beispiel 1 verwendet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,60 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 7,7 %, Zink = 17,6 %, tert.-Butanol = 10,0 %, Polyethylenglykol-di-glycidylether-Ligand = 35,6 %

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz eines Polypropylenglykols mit  
zahlenmittlerem Molekulargewicht 420 (Katalysator D, Synthese gemäß WO  
5 97/40086)

Zu einer Lösung aus 4 g (12 mMol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem  
Wasser gibt man unter starkem Rühren (24000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g  
10 (91,5 mMol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird  
eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten  
Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24000 U/min). Dann  
wird eine Mischung aus 1 g eines Polypropylenglykols mit zahlenmittlerem  
Molekulargewicht 420, 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben  
und 3 min gerührt (1000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert,  
15 dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser  
und 1 g des obigen Polypropylenglykols gerührt (10000 U/min) und erneut filtriert.  
Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol  
und 0,5 g des obigen Polypropylenglykols gerührt (10000 U/min). Nach Filtration  
wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz  
20 getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,7 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

25 Cobalt = 10,1 %, Zink = 23,0 %, tert.-Butanol = 6,3 %, Polypropylenglykol = 33,3 %

### Herstellung von Polyetherpolyolen

#### Allgemeine Durchführung

5 In einem 500 ml Druckreaktor werden 50 g Polypropylenglykol-Starter (Molekulargewicht = 1000 g/mol) und 3 mg Katalysator (15 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polycetherpolyols) unter Schutzgas (Argon) vorgelegt und unter Röhren auf 105°C aufgeheizt. Anschließend wird Propylenoxid (ca. 5 g) auf einmal zudosiert, bis der Gesamtdruck auf 2,5 bar angestiegen ist. Weiteres Propylenoxid  
10 wird erst dann wieder zudosiert, wenn ein beschleunigter Druckabfall im Reaktor beobachtet wird. Dieser beschleunigte Druckabfall zeigt an, daß der Katalysator aktiviert ist (Ende der Induktionszeit). Anschließend wird das restliche Propylenoxid (145 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamtdruck von 2,5 bar zudosiert.  
15 Nach vollständiger Propylenoxid-Dosierung und 2 Stunden Nachreaktionszeit bei 105°C werden flüchtige Anteile bei 90°C (1 mbar) abdestilliert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erhaltenen Polyetherpolyole wurden durch Ermittlung der OH-Zahlen, der Doppelbindungsgehalte und der Viskositäten charakterisiert.

20 Der Reaktionsverlauf wurde anhand von Zeit-Umsatz-Kurven (Propylenoxid-Verbrauch [g] vs. Reaktionszeit [min]) verfolgt. Aus dem Schnittpunkt der Tangente an den steilsten Punkt der Zeit-Umsatz-Kurve mit der verlängerten Basislinie der Zeit-Umsatz-Kurve wurde die Induktionszeit bestimmt. Die für die Katalysatoraktivität  
25 maßgeblichen Propoxylierungszeiten entsprechen dem Zeitraum zwischen Katalysatoraktivierung (Ende der Induktionszeit) und dem Ende der Propylenoxid-Dosierung.

Beispiel 5

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator A (15 ppm)

5	Propoxylierungszeit:	160 min
	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	30,0
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	7
	Viskosität 25°C (mPas):	897

10    Beispiel 6

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator B (15 ppm)

15	Propoxylierungszeit:	190 min
	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	29,6
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	9
	Viskosität 25°C (mPas):	954

Beispiel 7

20

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator C (15 ppm)

25	Propoxylierungszeit:	185 min
	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	30,4
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	8
	Viskosität 25°C (mPas):	839

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator D (15 ppm)

5	Propoxylierungszeit:	650 min
	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	29,0
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	8
	Viskosität 25°C (mPas):	967

Patentansprüche

1. Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator enthaltend
  - 5 a) eine oder mehrere Doppelmetallcyanid-Verbindungen,
  - b) einen oder mehrere, von c) verschiedene, organische Komplexliganden, und
  - 10 c) einen oder mehrere Komplexliganden, die durch Einführung eines Glycidylethers in den Katalysator entstanden sind.
2. DMC-Katalysator nach Anspruch 1, zusätzlich enthaltend d) Wasser und/oder e) wasserlösliches Metallsalz.  
15
3. DMC-Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, worin die Doppelmetallcyanid-Verbindung Zinkhexacyanocobaltat(III) ist.
4. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der organische  
20 Komplexligand tert.-Butanol ist.
5. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Katalysator 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% eines Komplexliganden enthält, der durch Einführung eines Glycidylethers in den Katalysator entstanden ist.  
25
6. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin der Glycidylether sich von einem aliphatischen Alkohol ableitet.
- 30 7. Verfahren zur Herstellung eines DMC-Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend die Schritte:

- i) Umsetzung in wäßriger Lösung von
  - α) Metallsalzen mit Metallcyanidsalzen
  - β) organischen Komplexliganden, die von Glycidylether verschieden sind, und
  - γ) Glycidylether,
- ii) Isolierung, Waschen und Trocknen des in Schritt i) erhaltenen Katalysators.

10 8. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisenden Starterverbindungen, in Gegenwart eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

15 9. Polyetherpolyol, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8.

10. Verwendung eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.  
20

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 B01J27/26 C08G18/48 B01J31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 B01J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 40086 A (ARCO CHEM TECH ;ARCO CHEM TECH NL BV (NL)) 30 October 1997 (1997-10-30) example 5 ---	1-10
X	US 5 714 428 A (LE-KHAC BI) 3 February 1998 (1998-02-03) example 4 -----	1-10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

18 October 1999

27/10/1999

Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05150

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9740086	A 30-10-1997	US 5627120 A		06-05-1997
		AU 2384997 A		12-11-1997
		BR 9708637 A		13-04-1999
		CA 2252398 A		30-10-1997
		CN 1216557 A		12-05-1999
		CZ 9803350 A		14-07-1999
		EP 0894108 A		03-02-1999
		PL 329330 A		29-03-1999
		US 5789626 A		04-08-1998
<hr/>				
US 5714428	A 03-02-1998	AU 4947297 A		11-05-1998
		CA 2259312 A		23-04-1998
		WO 9816310 A		23-04-1998
		EP 0932445 A		04-08-1999
<hr/>				

**INTERNATIONAHLER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT, EP 99/05150

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 B01J27/26 C08G18/48 B01J31/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestpräilstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräilstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 40086 A (ARCO CHEM TECH ;ARCO CHEM TECH NL BV (NL)) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) Beispiel 5 ---	1-10
X	US 5 714 428 A (LE-KHAC BI) 3. Februar 1998 (1998-02-03) Beispiel 4 -----	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. Oktober 1999	27/10/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Schwaller, J-M

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT, EP 99/05150

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9740086	A 30-10-1997	US 5627120 A		06-05-1997
		AU 2384997 A		12-11-1997
		BR 9708637 A		13-04-1999
		CA 2252398 A		30-10-1997
		CN 1216557 A		12-05-1999
		CZ 9803350 A		14-07-1999
		EP 0894108 A		03-02-1999
		PL 329330 A		29-03-1999
		US 5789626 A		04-08-1998
<hr/>				
US 5714428	A 03-02-1998	AU 4947297 A		11-05-1998
		CA 2259312 A		23-04-1998
		WO 9816310 A		23-04-1998
		EP 0932445 A		04-08-1999
<hr/>				